Article principal
de la

THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

soutenue le 12 juin 1967

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

par

André MARTINET

Licencié ès-Sciences
Maitre Assistant à la Faculté des Sciences de Besançon

Contribution à l'étude des produits de condensation du dioxossuccinate de méthyle avec les tolluidines et les xylidines

---

Cette thèse a été enregistrée au Centre National de la Recherche Scientifique
sous le nº AO . 1608

Annales Scientifiques de l'Université de Besançon 3e série - Chimie - Fascicule 6 - 1968

Article principal couvrant la

THÈSE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES soutenue le 12 juin 1967
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BESANÇON

par

André MARTINET

Licencié ès Sciences

Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Besançon

✶

Contribution à l'étude des PRODUITS de CONDENSATION du DIOXOSSUCCINATE de METHYLE avec les TOLUIDINES et les XYLIDINES

✶

Cette thèse a été enregistrée au Centre National de la Recherche Scientifique sous le N° A.O. 1608.

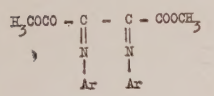
SUR LES PRODUITS DE CONDENSATION DU DIOXOSUCCINATE DE METHYLE AVEC LES TOLUIDINES ET LES XYLIDINES

Le dioxosuccinate de méthyle $H_3COCO - CO - CO - COOCH_3$, réagit aisément, dès la température ordinaire, avec la plupart des toluidines et xylidines, en solution acétique. On obtient, suivant la position des groupes méthyles, principalement deux types de composés :

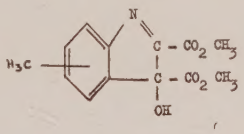
— soit des bis-(arylimino) succinates de méthyle, jaunes, (A),

— soit des dérivés méthylés de l'hydroxy-3 H-3 indole dicarboxylate de méthyle, incolores (B),

— soit un mélange des deux (1).



(A)



(B)

Dans le tableau ci-dessous sont indiqués les points de fusion instantanés des produits obtenus, suivant l'amine mise en œuvre.

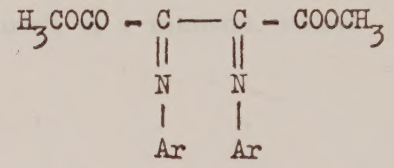
AMINE	Diarylimines (A) Finst. °C	Dérivés de l'H-3 indole Finst. °C (B)
o - toluidine	139	
p - toluidine	141	
diméthyl-2,4 aniline	152	
diméthyl-2,6 aniline	166	
diméthyl-2,3 aniline	156	190 - 191
diméthyl-2,5 aniline	130	159
diméthyl-3,4 aniline	152	179 - 180
m - toluidine		154
diméthyl-3,5 aniline		142

Le présent mémoire a pour but d'indiquer la préparation et l'étude de ces deux types de composés (A) et (B) et ainsi de confirmer leur structure. Les propriétés de chacune de ces deux séries étant différentes, nous avons été conduit, pour plus de clarté, à diviser notre exposé en deux grandes parties, la première traitant des composés (A), la deuxième des composés (B).

En conclusion nous verrons qu'il est possible de trouver une explication à la formation préférentielle de l'un ou l'autre des composés (A) et (B). Enfin nous indiquerons les substances isolées des liqueurs mères de la préparation du bis-(p-tolylimino) succinate de méthyle, substances qui ne se retrouvent généralement pas dans les liqueurs mères de la préparation des autres diimines.

COMPOSÉS DU TYPE (A)

BIS-(ARYLIMINO) SUCCINATES DE METHYLE



I

PREPARATION DES COMPOSES (A). :

Ils peuvent s'obtenir tout simplement en ajoutant à une solution acétique de dioxosuccinate de méthyle, fraîchement distillé, une solution de l'amine dans le même solvant. Après un temps plus ou moins long, la diimine cristallise au sein du mélange réactionnel. Les meilleurs rendements sont obtenus en opérant à une température de l'ordre de 12 à 14° et en employant un excès d'amine : 2,2 mol. d'amine pour 1 mol. de dioxosuccinate. La réaction, suivant les cas, dure de quelques heures à deux jours. Les rendements dépassent toujours 50 % et peuvent atteindre 80 %.

ETUDE DES COMPOSES (A.) :

Afin de fixer leur constitution, nous avons étudié :

1° l'action des alcalis, ce qui nous a conduit, pour expliquer un phénomène d'hydrolyse inattendu, à comparer les produits obtenus aux « bases de Sabanejeff » avec lesquelles ils présentent beaucoup d'analogie.

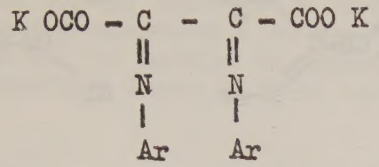
2° l'hydrogénation ; l'identification des composés hydrogénés obtenus nous a placé devant un cas d'isomérie cis-trans que nous n'avons pu résoudre complètement malgré plusieurs tentatives de préparation de composés identiques de configuration stéréochimique certaine. L'étude de leur cyclisation ne nous a pas permis, non plus d'en préciser la structure.

3° l'action de l'acide sulfurique concentré.

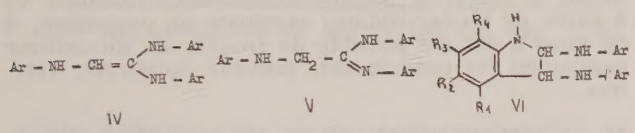
I. — ACTION DES ALCALIS.

La soude et la potasse aqueuse détruisent ces composés en ne laissant qu'un résidu goudronneux. Par contre, si l'on dissout la diimine dans le méthanol et si l'on additionne à cette solution, maintenue

à l'ébullition, de la potasse méthylique on peut obtenir un produit cristallin jaune. L'analyse montre qu'il s'agit du sel dipotassique correspondant.



Ces sels de potassium sont instantanément solubles en jaune dans l'eau. La solution obtenue se décolore peu à peu en même temps qu'il se forme un précipité incolore. L'analyse élémentaire combinée à la détermination ébullioscopique du poids moléculaire permet d'attribuer à ces composés la formule C_{23} H $_{25}$ N_3 dans le cas des toluidines et C_{26} H_{31} N_3 dans le cas des xylidines. De telles formules brutes montrent qu'il y a fixation de trois molécules d'amines sur un squelette ne possédant que deux atomes de carbone. Plusieurs isomères sont possibles, indiquons entre autres :



IV V VI

On conaît un certain nombre de N, N'-diaryl arylaminoacétamidines (formule V) en particulier, celles où Ar = p-tolyl (2, 3, 4, 5, 6, 7), o-tolyl (4,5, 9) et diméthyl-3,4 phényl (7). Mais comme le montre le tableau ci-dessous, les points de fusion indiqués par la littérature ne correspondent pas aux points de fusion instantanés que nous avons observés pour les produits de dégradation des sels dipotassiques.

Ar	F. inst	F. littérature (V)
p - tolyl	171°	145° à 163°
o - tolyl	136°-137°	141° ou amorphe
diméthyl-3,4 phényl	152°	145°

Nous avons cependant refait la synthèse de quelques-unes de ces N, N'-diaryl arylamino-acétamidines souvent connues sous le nom de bases de « Sabanejeff ». Nous avons utilisé pour cela la méthode préconisée par R. RUGGLI et I. MARSZAK (4, 8) qui consiste à faire agir le trichloréthylène sur l'amine en milieu alcalin. Les composés, ainsi obtenus ont des points de fusion instantanés pratiquement identiques à ceux de nos substances et les points de fusion des mélanges ne présentent aucune dépression. Signalons toutefois que, par chauffage progressif, on observe des points de fusion inférieurs qui dépendent, dans une large mesure, de la vitesse de chauffage.

Pour une vérification supplémentaire, nous avons préparé les dérivés monoacétylé et monobenzoylé du composé obtenu par dégradation du bis-(p-tolylimino) succinate de potassium d'une part, et de la base de « Sabanejeff » correspondante synthétisée suivant la méthode de RUGGLI et MARSZACK, d'autre part. Les points de fusion sont identiques dans les deux cas :

F. inst. = 123° pour le dérivé acétylé

F. inst. = 175° pour le dérivé benzoylé. Spaskaia (6) indique 176-177°,5.

Ceci confirme que les produits de dégradation obtenus sont bien des N, N'-diaryl arylaminoacétamidines (formule V).

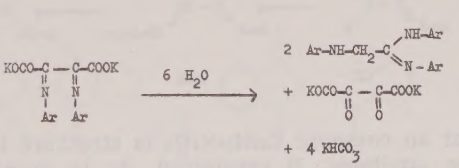
Dans le tableau II, ci-dessous, sont consignés les rendements obtenus en sels de potassium, en « bases de Sabanejeff » ainsi que les points de fusion instantanés de ces dernières.

	Sels de potassium Rendements %	« Bases de Sabanejeff » Rendement %	F inst. =
o-tolyl	90	50	136 - 137°
p-tolyl	90	85	171°
diméthyl-2,3 phényl	65	50	159°
diméthyl-2,4 phényl	80	55	162 - 163°
diméthyl-2,5 phényl	75	75	187 - 189°
diméthyl-2,6 phényl	85	0	—
diméthyl-3,4 phényl	85	85	152°

REMARQUES :

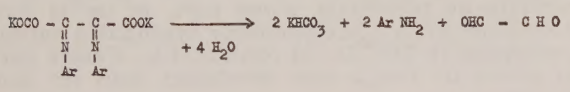
1° le bis-(diméthyl-2,6 phénylimino) succinate de potassium ne donne pas la base correspondante ce qui pourrait être attribué à l'empêchement stérique des deux groupes méthyles en ortho de l'azote. D'ailleurs, en examinant le tableau ci-dessus on peut remarquer que le rendement en base est moins bon quand il y a un groupe méthyle en ortho.

2° les rendements ont été calculés suivant la réaction : trois molécules de sel dipotassique donnent deux molécules de base. Si notre hypothèse est exacte, on peut écrire :

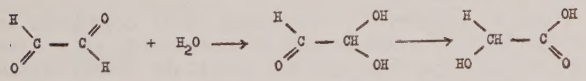


Or, si nous avons trouvé dans les eaux mères de la dégradation l'hydrogénocarbonate de potassium, nous n'avons pu déceler la présence de dioxosuccinate de potassium, ou, plus exactement, puisque la réaction a lieu en milieu aqueux, la présence de dioxytartrate KOCO - C $(OH)^2$ - C $(OH)^2$ - COOK. Par contre, en plus de traces d'amine libre, nous avons caractérisé l'acide glycolique et isolé par acidification des eaux mères une petite quantité d'un produit incolore. L'analyse élémentaire permet d'attribuer à ce dernier la formule brute $C_{17}H_{18}N_2O_3$.

Que peut-on déduire de la présence de ces composés dans les eaux mères ? Il est normal, d'après l'équation ci-dessus, de trouver l'hydrogénocarbonate de potassium. La présence de traces d'amine et d'acide glycolique peut également s'expliquer. En effet, l'hydrolyse des fonctions imines avant ou après décarboxylation, est concevable. On obtiendrait ainsi du dioxosuccinate de potassium, instable, pouvant donner du glyoxal par décarboxylation, ou bien, si la décarboxylation a eu lieu avant hydrolyse, le glyoxal se formerait directement avec libération d'amine.

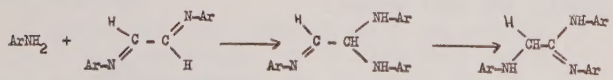


Malgré de nombreux essais, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence la présence de glyoxal dans les eaux mères. Cela n'a rien d'étonnant car ce glyoxal peut subir une réaction de Cannizaro en donnant l'acide glycolique.



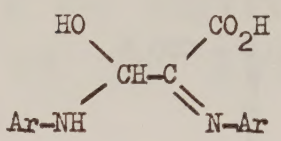
Or, nous avons trouvé cet acide à une concentration dont l'ordre de grandeur correspond à l'équation globale : trois molécules de sel dipotassique donnent deux molécules de « base de Sabanejeff » et une molécule d'acide glycolique.

Un schéma analogue peut être utilisé pour expliquer la formation de la base. Si on suppose qu'il y a décarboxylation sans hydrolyse, on doit obtenir la diarylimine du glyoxal (formule VII) qui, par addition d'une molécule d'amine, conduit à un arylimino-1 bis-(arylamino)-2,2 éthane (formule VIII). Ce dernier peut subir une réaction de dismutation assez analogue à celle donnant l'acide glycolique à partir du glyoxal, pour former la « base de Sabanejeff » (formule V).

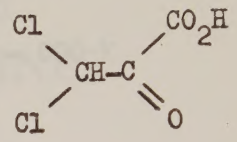


VII VIII V

Quant au composé $C_{17}H_{18}N_2O_3$ la structure IX peut lui être attribuée. Il résulterait de la monodécarboxylation du sel dipotassique et de l'addition d'une molécule d'eau sur la double liaison iminique.



IX



X

Cette structure est à rapprocher de celle de l'acide dichloropyruvique (formule X) utilisé par I. F. SPASKAIA (6) comme produit de départ pour l'obtention des « bases de Sabanejeff ». Cependant, nous ne pensons pas que cet acide soit un intermédiaire possible dans la formation de la base. En effet, par acidification, on peut isoler de très petites quantités de ce produit dans les liqueurs mères alcalines de la préparation du sel dipotassique. Il est donc plus probable que cet acide préexiste sous forme de sel de potassium, comme impureté du sel dipotassique.

En conclusion, si l'on peut concevoir la formation de N, N'-diaryl arylamino-acétamidines (formule V) à partir de bis-(arylimino) succinate de potassium, il ne nous a pas été possible de trouver un mécanisme expliquant les rendements, souvent excellents, obtenus.

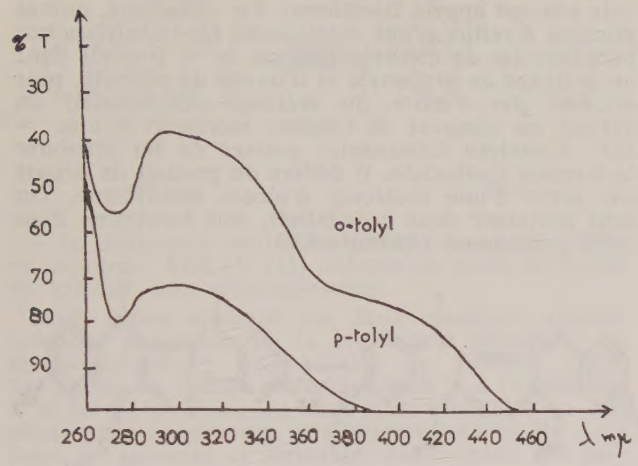
II. — HYDROGENATION DES COMPOSES A.

Des liqueurs mères de la préparation du bis-(p-tolylimino) succinate de méthyle (I où Ar = p-tolyl) il est possible d'isoler un mélange de produits cristallisés. Parmi ceux-ci des plaquettes hexagonales incolores ou légèrement jaune pâle F inst. = 192°. L'analyse élémentaire complétée par la détermination ébullioscopique du poids moléculaire permet de lui attribuer la formule brute $C_{20}H_{22}O_4N_2$, formule qui ne diffère de celle de la diimine correspondante que par deux atomes d'hydrogène supplémentaires. Ce composé s'obtient avec un rendement de 30 % en faisant agir la p-toluidine sur le dioxosuccinate de méthyle dans l'acide acétique anhydre mais à 60° cette fois. C'est alors le produit principal de la réaction. On peut supposer qu'il s'agit d'un produit de réduction de la diimine par la p-toluidine, celle-ci s'oxydant en des produits intensément colorés.

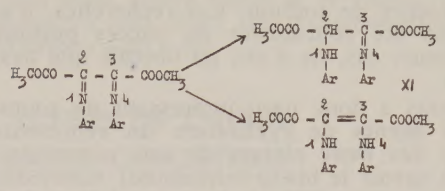
Nous avons donc tenté d'hydrogéner les diimines précédemment obtenues. Cette réduction a été possible par la poudre de zinc et l'acide acétique en milieu méthanolique. On obtient ainsi des composés correspondant à l'addition de deux atomes d'hydrogène sur une molécule de diimine. Le produit F inst. = 192° obtenu en hydrogénant la bis-(p-tolylimino) par cette méthode est identique à celui isolé dans les liqueurs mères de la préparation de cette même diimine.

En examinant les différents produits hydrogénés, on s'aperçoit que certains sont pratiquement incolores alors que les autres sont jaunes. C'est ainsi que les dérivés p-tolyl, diméthyl-2,6 et 3,4 phényl sont incolores ou jaune extrêmement pâle et que les dérivés o-tolyl diméthyl-2,3, -2,4 et -2,5 phényl sont jaunes. La comparaison des spectres d'absorption

ultra-violet du dérivé p-tolyl incolore et o-tolyl jaune montre que, si tous les deux présentent un large maximum d'absorption entre 290 mμ et 320 mμ, le dérivé p-tolyl n'absorbe pratiquement plus à partir de 370 mμ alors que le dérivé o-tolyl présente un fort épaulement à 390 mμ et absorbe jusqu'à 450 mμ. Les spectres des composés jaunes sont tous identiques à celui du dérivé o-tolyl.



Cette différence de spectre doit correspondre à une différence de structure. Or, par hydrogénation d'un bis-(arylimino) butanedioate (I) on peut aboutir à deux types de structures : soit à un arylamino-2 arylimino-3 butanedioate (formule XI) si l'hydrogénation se fait en 1-2, soit à un bis-(arylamino) butènedioate (formule XII) si l'hydrogénation se fait en 1-4 sur le système de doubles liaisons conjuguées.



I XII

Dans ce dernier cas, il y a, en plus, possibilité d'une isomérie cis-trans. On peut obtenir en effet soit le bis-(arylamino) maléate, soit le bis-(arylamino) fumarate.

Nous avons donc commencé par tenter de faire la synthèse du bis-(p-tolylamino) maléate de méthyle à partir du dibromaléate et de la p-toluidine.

Le produit obtenu s'est révélé identique au produit d'hydrogénation de la diimine F inst. = 192°. Ceci montre qu'il n'y a pas eu hydrogénation 1-2 mais hydrogénation 1-4. Mais, lorsque nous avons essayé de préparer l'isomère trans correspondant à partir du dibromofumarate et de la p-toluidine, nous avons obtenu le même produit F inst. = 192°.

Les mêmes synthèses, effectuées à partir de l'o-toluidine et des dibromaléate et dibromofumarate de méthyle, nous ont conduit au même produit jaune F inst. = 163° identique au produit d'hydrogénation de la di-o-tolylimine.

Par suite, il ne nous est pas possible de préciser si certains de ces composés sont des dérivés trans, et les autres des dérivés cis. Nous pouvons seulement dire qu'il s'agit de bis-(arylamino) butènedioates de méthyle (formule XII).

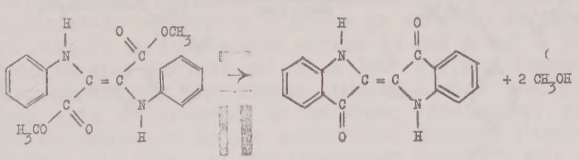
Dans le tableau III ci-dessous sont consignés la couleur et les points de fusion instantanés des produits hydrogénés XII.

Ar	Composés incolores F. inst.	Composés jaunes F. inst.
o-tolyl	(-)	163°
p-tolyl	192 - 193°	(-)
diméthyl-2,3 phényl	(-)	173 - 174°
diméthyl-2,4 phényl	(-)	134 - 135°
diméthyl-2,5 phényl	(-)	136 - 137°
diméthyl-2,6 phényl	154°	(-)
diméthyl-3,4 phényl	142 - 143°	(-)

REMARQUES : Le bis-(diméthyl-2,6 phénylimino) succinate de méthyle s'hydrogène difficilement dans les conditions où nous avons opéré. D'autre part, il se forme, dans certains cas, en plus du produit d'hydrogénation, de petites quantités de composés dont la structure n'a pas été établie.

CYCLISATION DE BIS-ARYLAMINO BUTENEDIOATES DE METHYLE. (formule XII).

A notre connaissance, le seul bis-(arylamino) butènedioate décrit dans la littérature est le dérivé diphénylaminé. Celui-ci a été préparé par SALMONY et SIMONIS (10) dans le but de le cycliser en indigo.



Les auteurs ont tenté cette cyclisation : par fusion alcaline dans la potasse anhydre, par l'éthylate de sodium et la chaux vive et à partir du sel de sodium par l'amidure de sodium. Ces recherches, d'ailleurs, n'ont pas été couronnées de succès puisque dans les meilleurs cas, ils n'ont pu obtenir que des traces d'indigo.

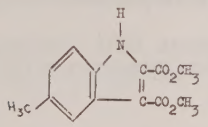
Il nous a donc paru intéressant de soumettre à d'autres agents de cyclisation un représentant de chacune des deux classes de nos composés hydrogénés, à savoir le bis-(p-tolylamino) butènedioate de méthyle incolore (XII où Ar = p-tolyl) et le bis-(-o-tolylamino) butènedioate de méthyle jaune (XII où Ar = o-tolyl) Ces. recherches furent entreprises dans le double but :

— de voir si ces substances étaient susceptibles de se cycliser.

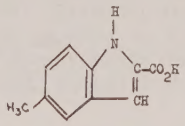
— de comparer leur comportement vis-à-vis d'un même agent de cyclisation.

1° ACTION DU CHLORURE DE ZINC EN SOLUTION DANS L'ACIDE ACETIQUE.

Lorsqu'on ajoute à une solution acétique de bis-(p-tolylamino) butènedioate de méthyle, maintenue à l'ébullition, une solution de chlorure de zinc également dans l'acide acétique, il apparaît immédiatement une coloration brune qui vire au jaune brun clair après environ une minute. Si, à ce moment, on verse le mélange réactionnel dans l'eau, il se forme rapidement un précipité blanc F inst. = 130°. L'analyse élémentaire permet d'attribuer à ce composé la formule $C_{13}H_{13}O_4N$. Le point de fusion 130° est très voisin de celui indiqué par E. H. HUNTRESS (11), 130, 3-130, 8° pour le méthyl-5 indole dicarboxylate-2,3 de méthyle (formule XIII) obtenu par méthylation de l'ester monométhylique du diacide correspondant.



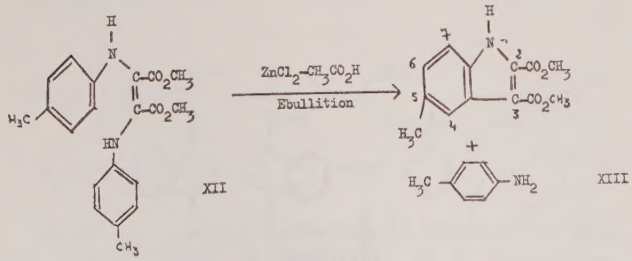
XIII



XIV

D'autre part, O. DIELS (12) indique que l'indole dicarboxylate d'éthyle donne par action de la potasse aqueuse l'acide indole carboxylique-2. Nous avons donc traité notre homologue méthylé par la potasse à l'ébullition ce qui nous a permis d'obtenir, après acidification, un produit blanc de formule $C_{10}H_9NO_2$ F inst. = 230-235°.

La littérature (13, 14) indique pour l'acide méthyl-5 indole carboxylique-2 (formule XIV) un point de fusion de 229-230°. Ceci nous a donc conduit à attribuer à notre composé $C_{13}H_{13}O_4N$ la structure du méthyl-5 indole dicarboxylate-2,3 de méthyle (formule XIII). La réaction de cyclisation s'effectuerait de la manière suivante :



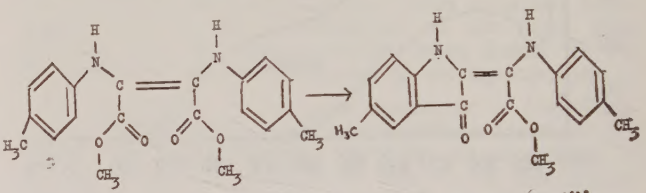
XII XIII

Les rendements sont supérieurs à 80 % et l'on peut isoler 80 % de la quantité théorique de la p-toluidine libérée sous forme de dérivé N-benzoylé.

En employant le même mode opératoire, le bis-(o-tolylamino) butènedioate de méthyle subit une trasnformation analogue et l'on obtient avec un rendement de 80 % le méthyl-7 indole dicarboxylate-2,3 de méthyle, F inst = 139°, non encore décrit dans la littérature.

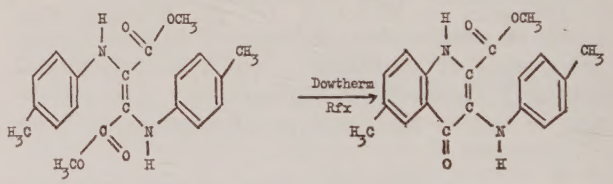
2° CYCLISATION THERMIQUE,

dans un mélange de biphényle et d'oxyde de phényle souvent appelé Dowtherm. Par chauffage, quinze minutes à reflux d'une solution de bis-(p-tolylamino) butènedioate de méthyle (XII où Ar = p-tolyl) dans un mélange de diphényle et d'oxyde de phényle, puis dilution par l'éther du mélange réactionnel, on obtient un composé en feuillets mordorés F inst. = 232°. L'analyse élémentaire permet de lui attribuer la formule $C_{19}H_{18}O_3N_2$. Il diffère du produit de départ par perte d'une molécule d'alcool méthylique. On peut envisager deux possibilités, soit formation d'un cycle pentagonal (formule XV) :



XII + CH_3OH XV

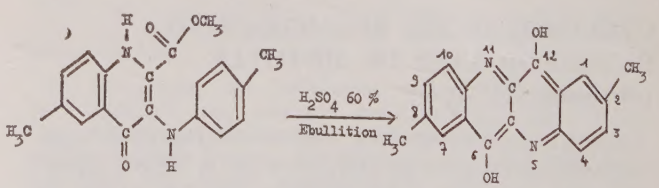
soit formation d'un cycle hexagonal (formule XVI) :



XII XVI

+ CH_3OH

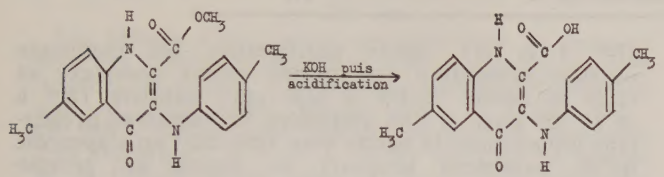
Or, le composé (XVI) ou méthoxycarbonyl-2 p-tolylamino-3 oxo-4 méthyl-6 dihydro-1,4 quinoléine, le seul connu dans cette série, a été préparé par A. AINLEY et R. ROBINSON (15) suivant une méthode ne laissant subsister aucune ambiguïté sur sa structure. Ils décrivent cette substance comme se présentant sous forme de petites plaquettes jaunes, brillantes F = 230° déc., ils indiquent en outre qu'elle se cyclise sous l'action de l'acide sulfurique à 60 % à l'ébullition en donnant une base tétracyclique qu'ils nomment diméthyl-4,10 épindolidione et qui est le diméthyl-2,8 dihydroxy-6,12 diaza-5,11 naphtacène (formule XVII).



XVI XVII

Ce composé XVII, isomère du diméthyl-5,5' indigo est infusible, pratiquement insoluble dans tous les solvants usuels, très difficilement soluble dans la pyridine bouillante, difficilement soluble dans la quinoléine bouillante.

Le dérivé de la dihydro-1,4 quinoléine (XVI) peut, d'autre part, être saponifié par les alcalis en donnant après acidification l'acide p-tolylamino-3 oxo-4 méthyl-6 dihydro-1,4 quinoléine carboxylique-2 (formule XVIII).

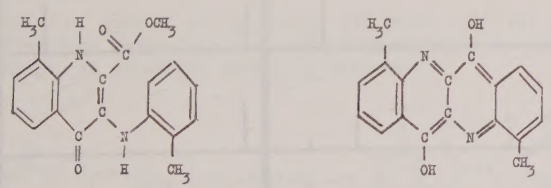


XVI XVIII

A la différence de l'ester (XVI) cet acide (XVIII) est incolore. AINLEY (15) indique un point de fusion de 237-238° avec décomposition.

Nous avons appliqué ces deux réactions à notre composé provenant de la cyclisation thermique du bis-(p-tolylamino) butènedioate de méthyle (XII). Par action de l'acide sulfurique à 60 % à l'ébullition, il se forme un composé ocre brun cristallisé en très petits prismes allongés, pratiquement insoluble dans tous les solvants et infusible, donc ayant des propriétés identiques à celles du composé XVII décrit par AINLEY. Par saponification, puis acidification, nous avons bien obtenu un composé incolore F inst. = 257-258° déc. mais présentant des points de fusion pouvant être inférieurs à 235° par chauffage progressif. Ceci nous autorise à dire que le composé obtenu par cyclisation thermique du bis-(p-tolylamino) butènedioate de méthyle (XII) est bien la méthoxycarbonyl-2 p-tolylamino-3 oxo-4 méthyl-6 dihydro-1,4 quinoléine (formule XVI).

Le cours des réactions est identique lorsqu'au lieu du bis-(p-tolylamino) butènedioate de méthyle on utilise le dérivé o-tolylaminé. Par cyclisation thermique dans le Dowtherm, il y a également élimination d'une molécule d'alcool méthylique et l'on obtient la méthoxycarbonyl-2 o-tolylamino-3 oxo-4 méthyl-8 dihydro-1,4 quinoléine (formule XIX) en cristaux rouge orangé, F inst. = 169°. Cette substance se cyclise par action de l'acide sulfurique à 60 % à l'ébullition en donnant le diméthyl-4,10 dihydroxy-6,12 diaza-5,11 naphtacène (formule XX) qui se présente sous forme d'une poudre cristalline jaune verdâtre pratiquement insoluble dans tous les solvants et infusible.



XIX XX

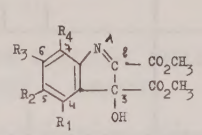
En conclusion, les deux diarylaminobutènedioates sont susceptibles de se cycliser, mais nous n'avons pas observé de différences de comportement entre le dérivé p-tolyl incolore et le dérivé o-tolyl jaune. S'il existe une différence de structure entre ces deux composés, comme semble le montrer le spectre d'absorption dans l'ultra violet et le visible, celle-ci ne se manifeste pas dans les transformations que nous leur avons fait subir.

III. — ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRE.

Les diimines possédant un groupe méthyle en para de l'azote donnent des colorations intenses et stables durant environ une heure : rouge framboise pour le dérivé p-tolyl, violet foncé pour les dérivés diméthyl-2,4 et diméthyl-3,4 phényl. Par contre, celles ne possédant des groupes méthyles qu'en ortho ou méta ne donnent qu'une coloration fugace au contact de l'acide sulfurique et conduisent à des solutions rouge brun clair. Celles-ci s'éclaircissent après quelques minutes pour donner : soit des solutions jaune pâle dans le cas des dérivés o-tolyl, diméthyl-2,3 et diméthyl-2,5 phényl, soit une solution rouge orangé clair dans le cas du dérivé diméthyl-2,6 phényl.

COMPOSÉS DU TYPE (B)

HOMOLOGUES DU BIS-(METHOXYCARBONYL)-2,3 HYDROXY-3 H-3 INDOLE



III

PREPARATION DES COMPOSES (B) :

Ils peuvent s'obtenir dans certains cas par simple mélange, à la température ambiante, des solutions acétiques du dioxosuccinate de méthyle et de l'amine. Mais alors : ou les rendements sont faibles, ou, dans le cas des diméthyl-2,3 -2,5 et -3,4 anilines, il se forme, en même temps, la diimine correspondante. Par contre, si l'on opère la condensation à des températures plus élevées le rendement en diimine décroît si bien qu'à des températures de l'ordre de 60-70° le dérivé (B) devient le produit principal de la réaction. Nous avons donc adopté le mode opératoire suivant : un mélange équimoléculaire de dioxosuccinate de méthyle et d'amine en solution acétique est chauffé au bain-marie durant 15 mn à 5 h à des températures variant de 50 à 100° suivant l'amine mise en œuvre. On chasse ensuite l'acide acétique sous vide et reprend le mélange réactionnel par l'éther. Après un lavage acide pour éliminer l'amine n'ayant pas réagi et les impuretés basiques qui se

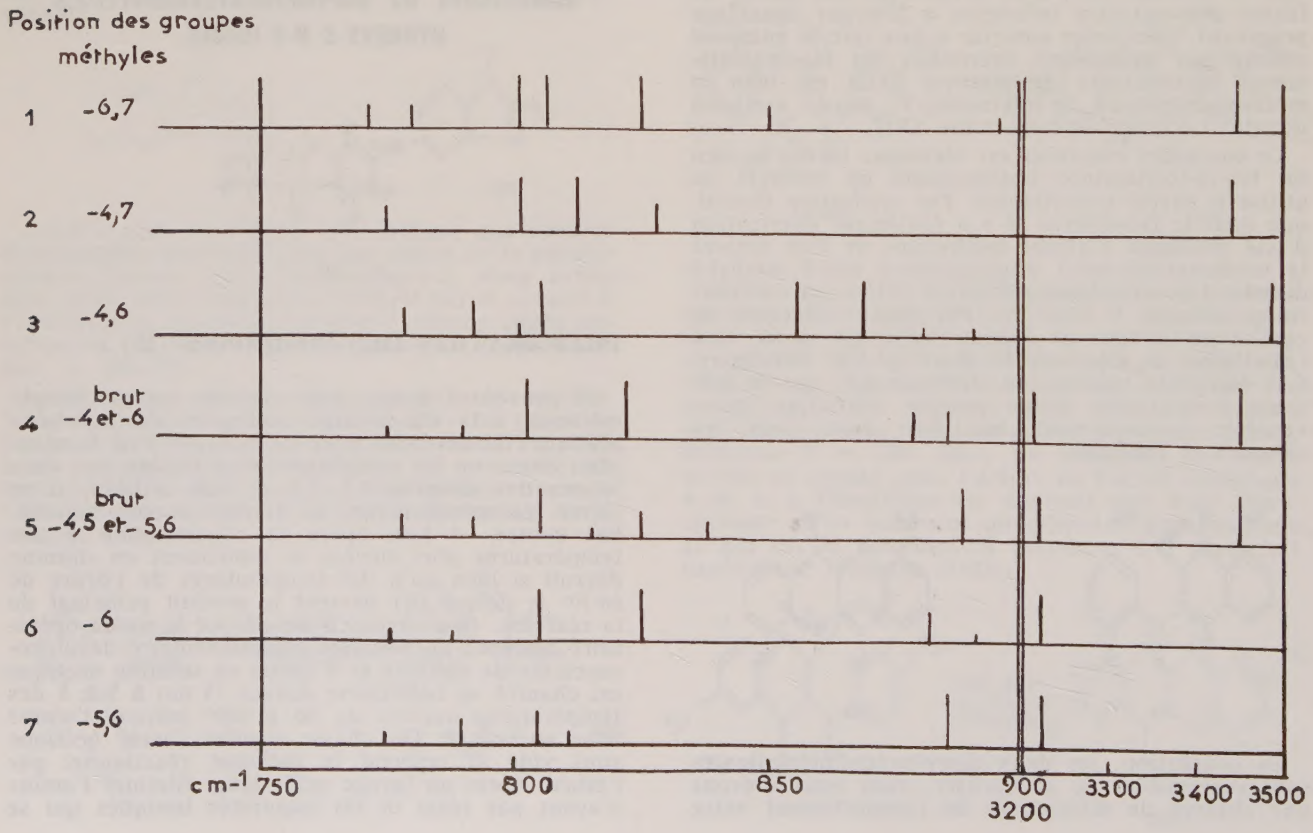
sont formées, le dérivé (B) précipite. Les rendements varient de 10 % au maximum pour la m-toluidine, à 65 % pour la diméthyl-2,5 aniline.

Dans le tableau IV, ci-contre, sont indiqués les points de fusion des homologues du bis-méthoxycarbonyl-2,3 hydroxy-3 H-3 indole obtenus :

amine de départ	position des groupes méthyles	F inst.
m-toluidine	méthyl-6	154°
diméthyl-2,3 aniline	diméthyl-6,7	190-191°
diméthyl-2,5 aniline	diméthyl-4,7	159°
diméthyl-3,4 aniline	diméthyl-5,6	179-180°
diméthyl-3,5 aniline	diméthyl-4,6	142°

REMARQUE : La condensation du dioxosuccinate de méthyle avec la m-toluidine peut théoriquement conduire à deux isomères de position. En effet, le groupe méthyle peut se trouver soit en -4 soit en -6. De même, la diméthyl-3,4 aniline peut donner soit le dérivé diméthyl-4,5, soit le dérivé diméthyl-5,6. En fait, les produits bruts obtenus, dans ces deux cas, présentent toujours des points de fusion étalés sur plusieurs dizaines de degrés, ce qui indique qu'on est en présence d'un mélange. L'examen des spectres infra-rouge permet de penser qu'il s'agit de deux isomères de position. En effet, alors que les spectres des dérivés où une isomèrie de position ne peut exister (fig. ci-jointe, Spectres n^{os} 1-2-3), ne présentent qu'une seule bande ν(O-H) au voisinage de 3450 cm^{-1}, les produits bruts de condensation obtenus à partir de la m-toluidine et de la diméthyl-3,4 aniline présentent 2 bandes ν(O-H) : l'une au voisinage de 3450 cm^{-1}, l'autre à 3220 cm^{-1} (N^{os} 4 et 5)). Après purification, les composés obtenus présentent un spectre moins complexe et seule la bande (O-H) à 3220 cm^{-1} subsiste (N^{os} 6 et 7). De plus, si l'on considère les isomères présentant uniquement la bande vers 3450 cm^{-1} on s'aperçoit qu'ils possèdent toujours au moins un groupe méthyle en 4 ou en 7. On peut alors émettre l'hypothèse suivante : dans le spectre du produit brut de la condensation avec la m-toluidine, la bande à 3440 cm^{-1} serait due à la présence de l'isomère méthyl-4 et la bande à 3210 cm^{-1} à l'isomère méthyl-6. De même, dans le cas de la diméthyl-3,4 aniline, la bande à 3450 cm^{-1} serait due à la présence de l'isomère diméthyl-4,5 et la bande à 3220 cm^{-1} à l'isomère diméthyl-5,6. On pourrait, par suite, en déduire que les composés isolés seraient respectivement : le méthyl-6 bis-(méthoxycarbonyl)-2,3 hydroxy-3 H-3 indole et de diméthyl-5,6 bis-(méthoxycarbonyl)-2,3 hydroxy-3 H-3 indole.

SPECTRES I.R. : DERIVES DE L'H-3 INDOLE



Pour vérifier ces structures, nous avons étudié le spectre I.R. de ces composés dans la région 750 - 900 cm^{-1}, région où se trouvent les bandes d'absorption dues aux vibrations γ (= C — H) des hydrogènes portés par le noyau aromatique.

BELLAMY indique

pour 3 H γ (= C — H) forte bande entre 750 et 800 cm^{-1}
pour 2 H γ (= C — H) forte bande entre 800 et 860 cm^{-1}
pour 1 H γ (= C — H) bande moyenne entre 860 et 900 cm^{-1}

Les bandes d'absorption trouvées dans ce domaine pour les différents isomères sont indiquées dans la figure I. Il ressort que les cinq isomères présentent une ou deux fortes bandes dans la région 800 - 810 cm^{-1}, celles-ci ne peuvent donc être attribuées à la vibration 2 H γ (= C — H). De plus, le spectre N° 6 (condensation avec la m-toluidine) présente une forte bande à 825 cm^{-1} et une bande moyenne à 882 cm^{-1} ce qui n'est compatible qu'avec le groupe méthyle en position 6. Le spectre N° 7 (condensation avec la diméthyl-3,4 aniline) montre, lui, une bande à 885 cm^{-1} ce qui indique que les groupes méthyles doivent être en position 5 et 6.

Ceci semble donc bien confirmer les structures proposées.

ETUDES DES COMPOSES (B) :

Pour déterminer leur structure, nous avons étudié :

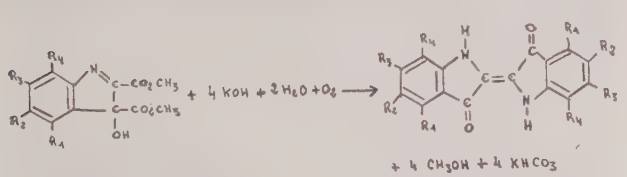
1) l'action des alcalis, ce qui nous a conduit à des dérivés de l'indigo ;

2) l'action de l'acide sulfurique concentré, ce qui nous a permis d'obtenir des composés isomères par transposition d'un groupe méthoxycarbonyle. A notre connaissance, les seuls cas de transposition d'un tel groupe, décrits dans la littérature, concernent la série de l'indole, dont fait justement partie la structure proposée.

I — ACTION DES ALCALIS.

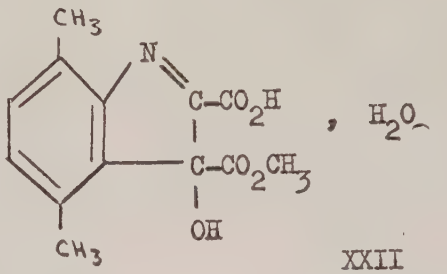
Quand un composé (B) est traité par la potasse aqueuse à l'ébullition, il se dissout en donnant une solution jaune, puis presque immédiatement apparaît à la surface un précipité bleu foncé qui augmente rapidement par agitation à l'air. Ce précipité d'un point de fusion supérieur à 350°, pratiquement insoluble dans tous les solvants, donne par chauffage des vapeurs intensément colorées. Il est réductible en milieu alcalin par le dithionite de sodium en donnant une solution jaune, susceptible de se réoxyder à l'air en donnant, à nouveau, le composé bleu foncé du départ. Ceci semble bien montrer que ces substances sont des homologues de l'indigo (formule XXI) ce qui nous avait fait supposer, au début, que les composés du type (B) étaient des dérivés de l'indole.

Si l'on admet la structure III pour (B) on peut facilement expliquer une telle transformation. Globalement, la réaction serait la suivante :



Mais il existe très certainement des stades intermédiaires. Dans un premier temps, il doit y avoir saponification des fonctions esters. Le sel obtenu se décarboxylerait ensuite en position 3 puisque cette fonction acide carboxylique, située en β d'une double liaison iminique présente, sans doute, une instabilité analogue à celle des acides β-cétoniques. On aboutirait ainsi à des acides indoxyliques lesquels se transforment facilement en milieu alcalin à l'air en dérivés de l'indigo.

En opérant la saponification en milieu hydroalcoolique, à l'abri de l'air, nous n'avons pu isoler d'acide indoxylique. Cependant, dans le cas du dérivé de la diméthyl-2,5 où $R_1 = R_4 = CH_3$ il a été possible de séparer un produit moins dégradé correspondant à la formule $C_{13}H_{15}NO_8$ et auquel nous avons pu attribuer la structure XXII.



XXII

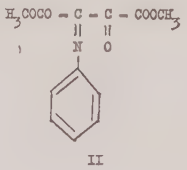
Ce composé, par action de la potasse aqueuse à l'air, conduit également à l'homologue correspondant de l'indigo.

Cette action des alcalis semble confirmer que les composés (B) sont bien des dérivés méthylés sur le noyau de l'hydroxy-3 bis-(méthoxycarbonyl)-2,3 H-3 indole de formule III.

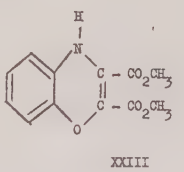
II — ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ A FROID.

Les dérivés de l'H-3 indole (III) se dissolvent dans l'acide sulfurique à froid en donnant une solution jaune. Par dilution avec un mélange d'eau et de glace, il se forme un précipité cristallin jaune (C). L'analyse élémentaire, combinée à la détermination du poids moléculaire par ébullioscopie, montre que le composé jaune obtenu est isomère du produit de départ. Si l'on n'admet pas de transposition, deux structures sont à priori possibles :

— soit celle d'une monoimine,
— soit celle d'un composé possédant un cycle oxazinique (XXIII).



II



XXIII

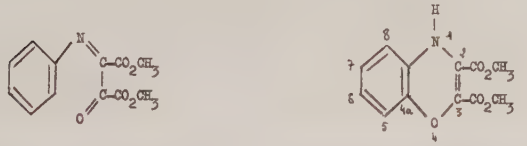
Nous avons, tout d'abord, pensé qu'il y avait ouverture du cycle de l'H-3 indole (III) pour donner la monoimine correspondante (II). La couleur jaune de ces composés étant en accord avec la présence,

dans la molécule, des deux chromophores C = O et C = N conjugués :

III II

Mais les substances jaunes (C) obtenues sont susceptibles d'être acétylées et leurs spectre infrarouge présente une bande d'absorption à 3360 cm^{-1} caractéristique d'une liaison N — H. Il ne peut donc s'agir de la monoarylimine (II) ce composé ne contenant pas de groupe N — H.

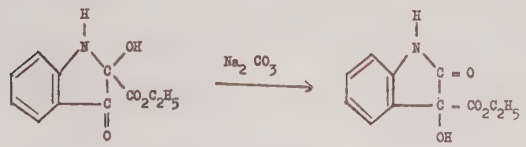
On peut alors supposer qu'il y a ouverture du cycle du dérivé de l'H-3 indole et formation ultérieure d'un nouveau cycle, cette fois hexagonal (XXIII).



II XXIII

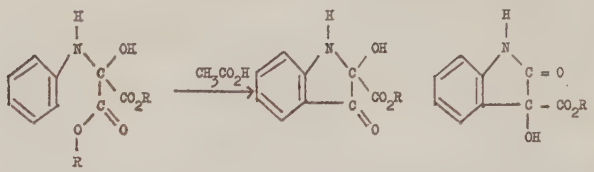
Une telle structure possède bien un groupement N-H susceptible d'être acétylé, mais il paraît difficile d'expliquer sa formation et elle n'est pas en accord avec la couleur jaune de ces composés. De plus, lorsqu'on traite nos substances jaunes (C) par une lessive alcaline à l'air, on observe la formation d'homologues de l'indigo. Cette dernière réaction semble difficilement compatible avec la structure XXIII. En effet, il faudrait admettre qu'il y a ouverture du cycle par rupture de la liaison 4-4a alors que, très certainement, l'ouverture d'un tel cycle se ferait plutôt au niveau de la liaison 3-4.

Par suite, comme aucune des deux structures précédentes n'est satisfaisante, nous avons été conduit à admettre la transposition d'un groupe méthoxycarbonyle. Il existe quelques cas de transposition de groupement alcoxycarbonyle de série indolique. C'est ainsi que L. KALB (16) a obtenu le dioxiindole carboxylate-3 d'éthyle (XXVI) en traitant l'hydroxy-2 oxo-3 indoline carboxylate-2 d'éthyle ou ester indoxanthique (XXV) par le carbonate de sodium.



XXV XXVI

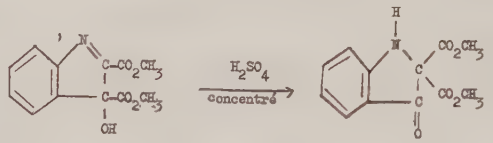
De même, J. MARTINET (17) en cyclisant dans l'acide acétique bouillant un arylaminotartronate (XXVII) obtient, non pas de l'ester indoxanthique (XXVIII) correspondant, mais l'ester dioxindole carbonique (XXIX).



XXVII XXVIII XXIX

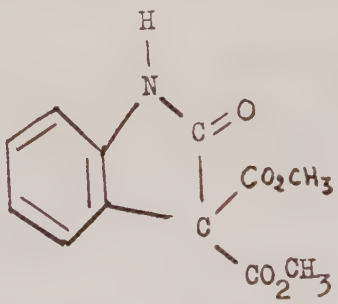
Signalons que, dans ce dernier cas, l'ester indoxantique (XXVIII) intermédiairement formé n'a pas été isolé.

Nous pouvons donc admettre que les dérivés de l'H-3 indole subissent une transposition analogue, sous l'influence de l'acide sulfurique pour donner: soit un dérivé de la bis-(méthoxycarbonyl)-2,2 oxo-3 indoline (formule XXX).



III XXX

soit un dérivé de la bis-(méthoxycarbonyl)-3,3 oxo-2 indoline (formule XXXI) ou oxindole dicarboxylate-3,3 de méthyle.

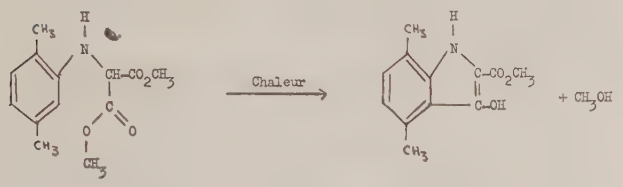


XXXI

Mais, par saponification, le composé XXXI devrait, sans doute, conduire à un dérivé de l'oxindole et non pas à un homologue de l'indigo. De plus, par action de la potasse méthylique, moyennant quelques précautions, on peut isoler un produit correspondant à la saponification d'une fonction ester suivie de décarboxylation. Le monoester suivant qu'il provient de XXX ou de XXXI doit être soit un indoxylate de méthyle (XXXII) soit un oxindole carboxylate de méthyle (XXXIII).

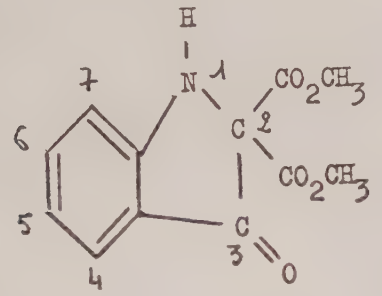
XXXII XXXIII

Nous avons fait la synthèse du diméthyl-4,7 indoxylate de méthyle (XXXII où $R_1 = R_4 = CH_3$; $R_2 = R_3 = H$) par cyclisation thermique du diméthyl-2,5 phénylaminomalonate de méthyle (XXXIV). L'ester ainsi obtenu F inst. = 124° s'est révélé identique au produit de saponification partielle du composé jaune résultant de la transposition du bis-(méthoxycarbonyl)-2,3 hydroxy-3 diméthyl-4,7 H-3 indole (III où $R_1 = R_4 = CH_3$; $R_2 = R_3 = H$).



XXXIV XXXII

Nous avons donc attribué à nos composés jaunes (C) obtenus par action de l'acide sulfurique sur les dérivés de l'H-3 indole la structure d'homologues de la bis-(méthoxycarbonyl)-2,2 oxo-3 indoline (formule XXX).



XXX

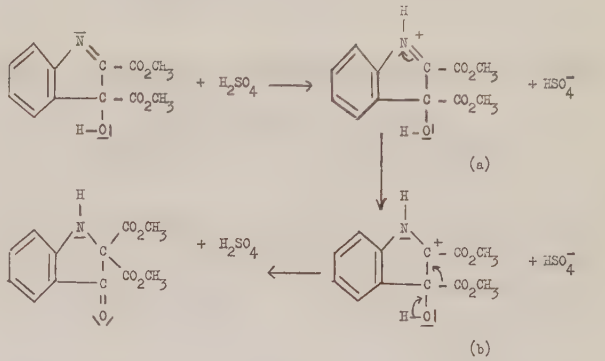
Une telle formule est en accord avec la couleur jaune des produits obtenus. En effet, cette structure présente une certaine analogie avec celle d'un o-aminobenzaldéhyde, composé absorbant dans le violet par suite de la conjugaison d'un auxochrome NH_2 et d'un chromophore, C = O par l'intermédiaire d'un noyau aromatique. De plus, on comprend qu'un tel composé puisse conduire à l'indigo correspondant par saponification à l'air.

Cependant, il ne nous a pas été possible de caractériser chimiquement la fonction cétone bien que le spectre infra-rouge présente, en plus d'une bande ν (C = O) à 1750 cm^{-1} due aux fonctions esters, une forte bande d'absorption à 1698 cm^{-1} que l'on peut attribuer à l'absorption d'un groupement carbonyle de cétone aromatique.

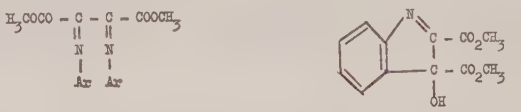
Nous avons rassemblé, dans le tableau suivant, les points de fusion des homologues de la bis-(méthoxycarbonyl)-2,2 oxo-3 indoline (XXX) obtenus, les rendements observés étant toujours pratiquement quantitatifs.

	F inst. =
méthyl-6	145-146°
diméthyl-6,7	150°
diméthyl-4,7	144-145°
diméthyl-5,6	145°
diméthyl-4,6	193°

Cette transposition peut s'expliquer par le mécanisme suivant: en milieu acide sulfurique concentré, il y aurait formation d'un cation immonium (a), puis d'un carbocation (b) lequel subirait, ensuite, une transposition de type 1-2 pour donner la bis-(méthoxycarbonyl)-2,2 oxo-3 indoline.



En conclusion, il semble possible d'attribuer aux composés (A) la structure de bis-(arylimino) succinate de méthyle (formule I) et aux composés (B) la structure d'homologues du bis-(méthoxycarbonyl)-2,3 hydroxy-3 H-3 indole (formule III).



I III

La formation préférentielle de l'un ou l'autre de ces types de composés suivant l'amine mise en œuvre peut s'expliquer de la manière suivante: lorsqu'on fait agir le dioxosuccinate de méthyle sur une amine aromatique au sein de l'acide acétique anhydre, le premier stade de la réaction consiste vraisemblablement en une attaque électrophile de la base par l'un des carbonyles médians du diester agissant sous la forme excitée IO — C+. Cette attaque se fera donc au niveau d'atomes à forte concentration électronique. Deux possibilités peuvent, à priori, être envisagées:

— ou bien le carbonyle se fixe sur le doublet non partagé de l'azote,
— ou bien il attaque le noyau aromatique sur un sommet en ortho ou para du groupement - NH_2.

Le premier type de réaction est favorisé par la présence de groupes méthyles en ortho ou para du groupe aminé ce qui renforce, en quelque sorte, la basicité de ce groupe en rendant le doublet non partagé plus disponible. C'est le cas de l'ortho- et de la paratoluidine, des diméthyl-2,4 et -2,6 anilines; la réaction évolue vers la formation de la diimine.

Le second type de réaction, attaque électrophile du noyau est, au contraire, favorisé par la présence de groupes méthyles en méta du groupement aminé. Dans ce cas, les sommets situés en ortho ou para de l'azote doivent avoir une forte concentration électronique par suite des effets concordants, mésomère du groupe aminé et électrorépulsif et d'hyperconjugaison des groupes alcoyles. Il se formerait alors une liaison carbone-carbone suivie d'une cyclisation par élimination d'une molécule d'eau entre le groupe aminé et le groupe carbonyle médian

restant; c'est probablement ce qui a lieu dans le cas de la m-toluidine et de la diméthyl-3,5 aniline avec formation du dérivé de l'H-3 indole.

Enfin, s'il y a, à la fois, des groupes méthyles en méta et en ortho ou para du groupe aminé, il y a formation des deux types de composés. C'est le cas des diméthyl-2,3 -2,5 et -3,4 anilines.

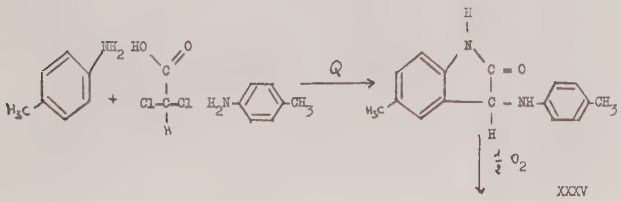
Étude de quelques produits secondaires isolés dans les liqueurs mères de la préparation de la diimine

Nous avons déjà indiqué que, des liqueurs mères de la préparation du bis-(p-tolylimino) succinate de méthyle, il est possible de séparer un mélange de produits cristallisés. De ce mélange, nous avons pu isoler trois corps purs :

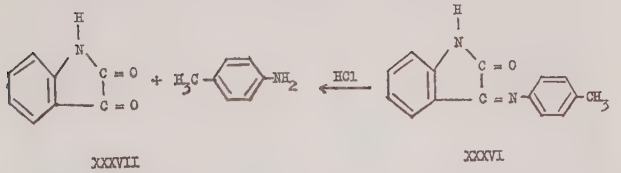
— des plaquettes hexagonales incolores	F inst. = 192°
— des aiguilles orangées D	F inst. = 260-261°
— des aiguilles incolores E	F inst. = 270°

Nous avons déjà montré que le produit en plaquettes hexagonales incolores F inst. = 192° est le bis-(p-tolylamino) butènedioate de méthyle (XII) provenant de la réduction de la diimine correspondante.

Composé D en aiguilles orangées F inst. = 260-261°. L'analyse élémentaire permet de lui attribuer la formule brute $C_{16}H_{14}N_2O$. On trouve dans la littérature des composés ayant la même formule brute et, en particulier, la p-tolylimino-3 méthyl-5 oxo-2 indoline (XXXVI), aiguilles jaune orangé F inst. = 259° (18, 19, 20). Nous avons refait la synthèse de ce composé par la méthode de P. MEYER (18) qui consiste à chauffer un mélange d'acide dichloroacétique et de p-toluidine, puis, à oxyder à l'air l'oxo-2 N-p-tolylamino-3 méthyl-5 indoline (XXXV) intermédiairement formée.



XXXV

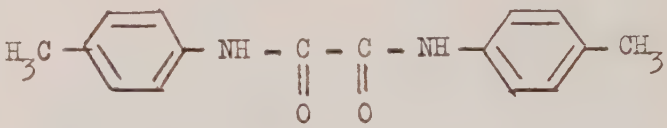


XXXVII XXXVI

Le point de fusion du mélange du composé XXXVI avec notre substance D ne présente aucune dépression. D'autre part, cette « imésatine » s'hydrolyse facilement par l'acide chlorhydrique concentré à froid en donnant la méthyl-5 isatine (XXXVII) feuillets rouges F = 187° (18). Nous avons donc traité notre composé D par l'acide chlorhydrique concentré à froid et avons également obtenu de petits cristaux rouges F inst. = 185° correspondant à la méthyl-5 isatine (XXXVII). OSTROMYSSLENSKI (21) donne 184°.

Le composé D, aiguilles orangées, est donc la p-tolylimino-3 méthyl-5 isatine (XXXVI).)

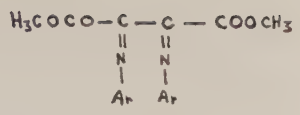
Composé E en aiguilles incolores F inst. = 270°. L'analyse élémentaire combinée à la détermination du poids moléculaire par cryoscopie dans le camphre (ce composé étant difficilement soluble dans les solvants usuels, nous n'avons pu faire une détermination par ébullioscopie) permet de lui attribuer la forme brute $C_{16}H_{16}N_2O_2$. La seule structure qui nous a semblé possible est celle du N, N'-di-p-tolyl oxamide (XXXVIII). La littérature indique, pour ce composé, des points de fusion s'échelonnant entre 263° et 269° (22, 23, 24, 25). Nous avons donc refait la synthèse de cet N, N'-di-p-tolyloxamide par condensation de l'oxalate d'éthyle avec la p-toluidine (23), le produit ainsi obtenu présente un point de fusion instantané de 267°. Quant au mélange avec notre substance il fond à 268-269°. Le composé E serait donc bien le N, N'-di-p-tolyl oxamide (XXXVIII).



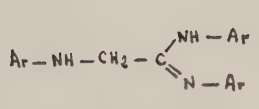
XXVIII

On retrouve également, dans les liqueurs mères de la préparation du bis-(di-méthyl-3,4 phénylimino) succinate de méthyle, l'oxamide substitué correspondant F inst. = 195-196°. Ce dernier n'étant pas décrit dans la littérature, nous en avons fait la synthèse par la méthode indiquée ci-dessus (87). La substance obtenue fond à 195-196° et on n'observe aucune dépression du point de fusion des mélanges.

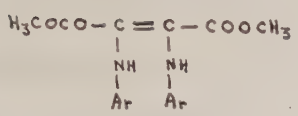
Dans le tableau suivant sont rassemblés les points de fusion instantanés des principaux produits obtenus. Le signe (—) indique que le produit correspondant ne se forme pas dans les conditions où nous avons opéré, le signe (+) indique que le composé a été obtenu mais est infusible.



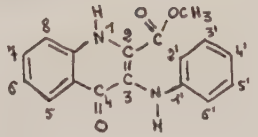
A = I



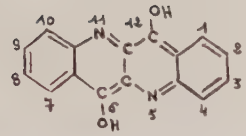
V



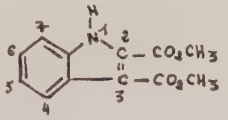
XII



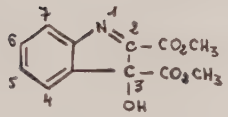
XVI



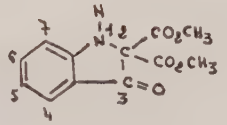
XVII



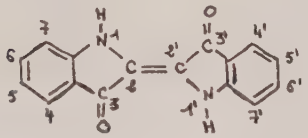
XIII



B = III



C = XXX



XXI

Amine mise en œuvre	A = I	V	XII	XVI		XVII		XIII	
p - toluidine	139°	136°	160°	diméthyl-8,2'	169°	diméthyl-4,10	(+)	méthyl-7	139°
o - toluidine	141°	171°	193°	diméthyl-6,4'	232°	diméthyl-2,8	(+)	méthyl-5	130°
diméthyl-2,4 aniline	152°	162°	134°						
diméthyl-2,6 aniline	166°	(-)	154°	B = III		XXI		C = XXX	
diméthyl-2,3 aniline	156°	159°	173°	diméthyl-6,7	190°	tétraméthyl-6,7, 6',7'	(+)	diméthyl-6,7	150°
diméthyl-2,5 aniline	130°	188°	136°	diméthyl-4,7	159°	tétraméthyl-4,7,4',7',	(+)	diméthyl-4,7	144°
diméthyl-3,4 aniline	152°	152°	143°	diméthyl-5,6	180°	tétraméthyl-5,6,5',6'	(+)	diméthyl-5,6	146°
m - toluidine	(-)			méthyl-6	154°	diméthyl-6,6'	(+)	méthyl-6	145°
diméthyl-3,5 aniline	(-)			diméthyl-4,6	142°	tétraméthyl-4,6, 4',6'	(+)	diméthyl-4,6	193°

CONCLUSION

La condensation en milieu acétique des toluidines et des xylidines avec le dioxosuccinate de méthyle nous a permis d'accéder principalement à deux types de composés: d'une part, à des bis-(arylimino) succinates de méthyle, d'autre part, à des produits cyclisés, dérivés méthylés du bis-méthoxycarbonyl-2,3 hydroxy-3 H-3 indole. L'influence de la position des groupes méthyles sur l'orientation de la réaction est caractéristique.

L'étude des diarylimines obtenues nous a conduit à observer, après saponification, un phénomène d'hydrolyse tout à fait inattendu. En effet, partant d'un composé possédant dans sa molécule deux atomes d'azote, on obtient une N, N'-diaryl arylamino acétamidine, substance qui contient, cette fois, trois atomes d'azote liés chacun à un noyau aromatique et ceci avec des rendements le plus souvent excellents.

L'hydrogénation de ces mêmes diimines permet d'accéder à des bis-(arylamino) butènedioates de méthyle. Les spectres ultra-violet, visibles, semblent indiquer que les composés ainsi obtenus sont de deux types: les uns ont probablement la structure trans, les autres la structure cis. Il ne nous a malheureusement pas été possible, en effectuant

leur synthèse à partir des dibromomaléate et dibromofumorate de méthyle et d'arylamines, de préciser leur structure. Ces bis-(arylamino) butènedioates de méthyle peuvent être cyclisés avec de très bons rendements, par le chlorure de zinc dans l'acide acétique, en homologues de l'indole dicarboxylate-2,3 de méthyle et sous l'action de la chaleur puis d'acide sulfurique en dérivés méthylés du dihydroxy-6,12 diaza-5,11 naphtacène, isomère de l'indigo, dont, à notre connaissance, un seul terme était connu.

Comme nous l'avons dit précédemment la condensation du dioxosuccinate de méthyle avec la m-toluidine et les xylidines possédant un groupe méthyle en méta de l'azote conduit à des dérivés méthylés du bis-(méthoxycarbonyl)-2,3 hydroxy-3 H-3 indole. Par saponification à l'air, ces composés se transforment en homologues de l'indigo par l'intermédiaire d'indoxylates. D'autre part, par action de l'acide sulfurique concentré à froid il y a transposition d'un groupe méthoxycarbonyle avec obtention de dérivés de la bis-méthoxycarbonyl-2,2 oxo-3 indoline. La transposition d'un tel groupement n'a été que rarement observée, nous n'en avons trouvé, en effet, que deux exemples dans la littérature.

RESUME

Le dioxosuccinate de méthyle se condense, en milieu acétique, avec les toluidines et les xylidines pour donner, suivant la position des groupes méthyles, soit des bis-(arylimino) succinates de méthyle, soit des dérivés méthylés de l'hydroxy-3 bis-(méthoxycarbonyl)2-3 H-3 indole.

Par action de la potasse méthanolique à l'ébullition les bis-(arylimino) succinates de méthyle donnent les sels dipotassiques correspondants. Ces derniers s'hydrolysent, en solution aqueuse, pour conduire à des N, N'-diaryl arylamino-acétamidines. Par hydrogénation des bis-(arylimino) succinates de méthyle on obtient des bis-(arylamino) butènedioates de méthyle. Ceux-ci peuvent être cyclisés par le chlorure de zinc en milieu acétique en dérivés méthylés de l'indole dicarboxylate-2,3 de méthyle et par la chaleur puis l'acide sulfurique en homologues du dihydroxy-6,12 diaza-5,11 naphtacène.

Par saponification à l'air des dérivés méthylés de l'hydroxy-3 bis-(méthoxycarbonyl)-2,3 H-3 indole on obtient des homologues de l'indigo. Ces mêmes dérivés de l'H-3 indole sont isomérisés par l'acide sulfurique concentré en homologues de l'oxé-3 indoline dicarboxylate-2,2 de méthyle par transposition d'un groupe méthoxycarbonyle de 3 en 2.

ABSTRACT.

In acetic acid, methyl dioxosuccinate condenses with toluidins and xylidins into either 2, 3-bis-(arylimino)-succinic acid dimethyl esters or methylated derivates of 3-hydroxy-3H-indole-2,3-dicarboxylic acid dimethyl ester, according to the position of the methyl groups.

Through the action of boiling methanolic potash the 2,3-bis-(arylimino)-succinic acid dimethyl esters produce corresponding dipotassic salts. The latter are hydrolysed in aqueous solution to give N, N'-diaryl-arylaminoacetamidins. Through hydrogenation of 2,3-bis-(arylimino)-succinic acid dimethyl esters, 1,2-bis-(arylamino)-éthylene-1,2-dicarboxylic acid dimethyl esters are obtained. The latter can be cyclised by zinc chloride in acetic acid into methylated derivatives of indole-2,3-dicarboxylic acid dimethyl ester, alternately through the action of heating, then sulfuric acid, they give homologues of 6,12-dihydroxy-5,11-diaza-naphtacene.

Through saponification in open-air of the methylated compounds of 3-hydroxy-3H-indole-2,3-dicarboxylic acid dimethyl ester, homologues of indigo are obtained. The same compounds of 3H-indole are isomerised by concentrated sulfuric acid into homologues of 3-oxo-indoline-2,2-dicarboxylic acid dimethyl ester through transposition of one methoxy-carbonyl group from 3 to 2.

BIBLIOGRAPHIE

(1) MARTINET A. — Compte-rendus, 1967, **264**, Série C, 1548 et 2063.

(2) SABANEJEFF A. — Ann. Chem., 1875, **178**, 109.

(3) SABANEJEFF A. et RAKOWSKI. — Zh. obshch. Khim.; 1902, **34**, 398 - Chem. Zbl. 1902, II, 121.

(4) RUGGLI P. et MARSZAK I. — Helv. Chim. Acta., 1928, **11**, 180.

(5) SHIBATA Rin-nosuke et NISHI T. — J. Soc. Chem. Ind. Japan. (suppl.) 1933, **36**, 625 B - Chem. Zbl., 1934, I, 381.

(6) SPASKAIA I.F. et ETLES V.S. — Zh. obshch. Khim., 1961, **31**, 2406. Chem. Abstr., 1962, **56**, 4668 i.

(7) ZIEGLER E., KAUFMANN W. et KLEMENTSCHITZ W. — Oesterr. Akad. Wissench. Sitz. Ber. Abt. II B, 1952, **161**, N° 8-9, 1334.

(8) IMBERT Consortium for électrochem. Ind. - D.R.P., 180011, Chem. Zbl. 1907, I, 1366.

(9) SHIBATA Rin-nosuke, OKUYANA M., KOJIMA N. et NISHI T. — J. Soc. Chem. Ind. Japan Supp., 1933, **36**, 511 B. — Chem. Zbl., 1933, II, 3566.

(10) SALMONY A. et SIMONIS H. — Ber., 1905, **38**, 2580.

(11) HUNTRESS E.H., LESSILIE T.E. et HEARON W.M. — J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 419.

(12) DIELS O. et REESE J. — Ann. Chem., 1934, **511**, 168.

(13) KRUBER O. — Ber., 1926, **59**, 2760.

(14) RASCHEN - Ann. Chem, 1886, **239**, 225.

(15) AINLEY A.D. et ROBINSON R. — J. Chem. Soc., 1934, 1508.

(16) KALB L. — Ber., 1911, **44**, 1455.

(17) MARTINET J. — Ann. Chim., (9), 1919, **11**, 15.

(18) MEYER P.J. — Ber., 1883, **16**, 2262. — D.R.P. 25136. Frdl. 1, 148.

(19) DUISBERG G. — Ber., 1885, **18**, 190.

(20) HELLER G. — Ann. Chem., 1904, **332**, 247.

(21) OSTROMYSSLENSKI I. — Ber., 1908, **41**, 3033.

(22) HUBNER H. — Ann. Chem., 1881, **209**, 371.

(23) BODROUX F. — C.R. Acad. Sci., 1906, **142**, 402.

(24) HELLER G. — Ann. Chem., 1904, **332**, 251.

(25) FRIESS S.L. et MILLER A. — J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2611.

Institut de Chimie
de la Faculté des Sciences
32, rue Mégevand
BESANÇON (Doubs)

IMPRIMERIE CAMPONOVO
BOUCHARD
25 - roche-lez-beaupré. - tél 38